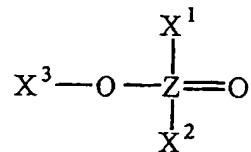


Claim:

A 2-stage process for producing high-molecular polyesters by (1) ester-exchange reaction of a mixture containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a divalent alcohol and (2) the subsequent polycondensation reaction of the formed bis(divalent alcohol) ester of the aromatic dicarboxylic acid, wherein the 2-stage reactions are carried out in the presence of a catalyst consisting of a mixture of a weakly acidic anion-containing metal salt including an oxide thereof and a compound represented by the formula:



wherein X^1 is $-R$ or $-OR$, X^2 is R , X^3 is H or R , and R is a monovalent hydrocarbon group or a substituted derivative of the hydrocarbon group, and Z is an element in the group V8 having a larger atomic number than 7.

Examples 20-22

Polymers of examples 20-22 were synthesized by using metal catalysts and phosphorus compounds. Time for completion of the trans-esterification of each example was varied with each other and the time was listed in Table below. In each example, 0.5% of titanium dioxide was added as matting agent.

Example No.	phosphorus compound	metal compound	amount of metal compound based on DMT (%)	moles of phosphorus compound per 1 mol of metal compound	E.I.(time of trans-esterification) (min)	IV
20	Me ₂ P(O)OH	Al(acac) ₃	0.036	3	1080	0.72
21	(EtO)P(O)Et	La(Ac) ₃	0.022	3	120	0.73
22	(EtO)P(O)Et	Cd(Ac) ₂ 2H ₂ O	0.023	2	150	0.80

優先権主張

国名 英 国
出願日 1970年4月22日

②特願昭46-25770 ①特開昭46-5395

④公開昭46(1971)1129

審査請求 無

(2000A)

明和46年4月22日

特許庁監査官 佐々木 学

1. 発明の名前

ポリエスチル酸の製造法

2. 発明者

住所 英国ヨークシャー州ハロゲート、バーン・ア・ス・46-428
ブリッジ・スプリング・レイン 43番、
"ベックフィールド"
氏名 ジエームス・アンガス・クイルソン・シード

住所 英国チエシシャー州ターボレイ、
テヤーテル・ドライブ 40番

氏名 ピーター・フレデリック・ジャクソン

3. 発明出願人

住所 英国ロンドン市エス・ダブリュー・1区
ミルバンク、イムペリアル・ケミカル・ハウス
(番地22)

名称(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・
リミテッド

代表者 エイ・エイ・ミース

国籍 英 国

審査

4. 代理人

住所 〒107-0041 東京都千代田区二丁目2番1号 新大手町ビル204号室
電話 東京(03)5641471(内線)

氏名 (2770) 斎藤 勉

46-185770

特許請求書

1.【発明の名前】

ポリエスチル酸の製造法

2.【特許請求の範囲】

(I)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエスチルと

2個アルコールとを含む混合物のエスチル交換反

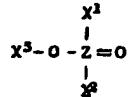
応により生成した該芳香族ジカルボン酸のビス

(2個アルコール)エステルのその中に続く直鎖

合反応による2段階であつて、該2段反応はいず

れも酸化物を含めて解離性アロノンを含有する企

業者と式



(式中、 X^1 は $-R$ または $-OR$ 、 X^2 は R 、 X^3 は H
または R であり、 R は1個の炭化水素基または炭炭

11

②特願昭46-25770 ①特開昭46-5395

④公開昭46(1971)1129

⑯日本国特許庁

⑬公開特許公報

庁内整理番号

⑮日本分類

6437 46

26 D6

6417 43

16 C61

6417 43

16 C613

6417 43

化水素基の酸強酸基であつて、Zは7より大きい
な原子番号をもつ第VIB族の元素である)の化合
物との結合物からなる触媒系の存在下で行われる、
高分子ポリエスチル酸の2段製造方法。

3.【発明の詳細を説明】

本発明は芳香族ジカルボン酸類および2個アル
コール類の高分子ポリエスチル酸の製造に関する
ものである。

芳香族ジカルボン酸類と2個アルコール類
の高分子ポリエスチル酸は、物理的および化学的
性質の良き組合せをもつたフィルム、繊維
等および成形品間に富むことができる有用な熱
可塑性材料であることが知られている。そのよう
なポリエスチル酸の例としては、例えば、テレフ
タル酸または1,2-ジ(1-アカルボキシフェノキ

12

昭46-5395 四

またはそれらの同族体である触媒剤の使用により促進することができる。大抵のありきたりの方法では、エステル交換と直結合に対し用いた触媒剤が使用されている。本発明者は本発明に就つて、初めの触媒剤交換反応に対してかおよびその後続く直結合に対して單一の触媒を使用する方法を提供する。

通常、直結合可能な材料は、実質上单なるまたはそれ以上の芳香族ジカルボン酸類のビス（2種アルコール）エステルからなることが好ましい。しかしながら少程度の他の直結合可能な材料の存在は、所望ならば、例えば染色性を改善するために、許容されるであろう。通常、直結合可能な化合物の少なくとも8モル%、好ましくは少なくとも15モル%は芳香族ジカルボン酸

（）エタンおよびエチレンジオールまたはブテン-1,4-ジオールまたは1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサンから製造されるポリエステル樹がある。これらポリエステル樹の製造のために多数の方法が提示されたが、しかし一般にこれらの方法は、芳香族ジカルボン酸のビス（2種アルコール）エステルの生成およびこの中間物の高分子ポリエステルへの直結合を経て進行し、その開環圧下溶融状態で加熱することにより2種アルコールの損失をともなう。故ビスマステルは通常芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2種アルコールとの反応（一般にエステル交換反応とよばれる）により生成される。

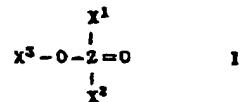
該エステル交換方法および直結合による高分子ポリエステルへの直変換の両方とも、一般に金属

四

四

のビス（2種アルコール）エステルからなることが好ましい。

本発明によれば、(II)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2種アルコールとを含む混合物のエステル交換および因生成した該芳香族ジカルボン酸の該ビス（2種アルコール）エステルのその後に続く直結合による高分子ポリエステル樹製造の2段法において、該2段反応は両方とも、成化物を含めて陽離性アニオンを含有する金属塩と式I



(式I中、 X^1 は-Rまたは-OR、 X^2 はRで X^3 はRまたはRであり、Rは1個の成化水素基または成化水素基の置換導体である)の化合物との

(5)

混合物からなる触媒剤の存在下で行なわれる。

Rの好ましい例は、アルキルがシクロアルキルを含む場合のアルキル、アルカリル基團である。好ましくはRは、例えばメチル、エチル、プロピル異性体、ブチル異性体、ヘキシル、シクロヘキシル、オクタノルおよびペンジルにおけるように1～8個の炭素原子をもつ。しかしながら、Rは8個以下の炭素原子を含むことが好ましい一方、Rに例えばデシル、ドデシルおよびナフテルにおけるように8個より多い炭素原子が存在することが許されないわけではない。Rにおける炭素原子の1個またはそれ以上が、所望ならば、他の1個の複数の原子または基、例えばヘライド、-NR¹R²、-NO₂、-COOR'、-COOR'、-COR'、-OR'、-SO₂OR'または-O₂SO₂R'（この場合R'および

(6)

特開昭65-53950

Rのかのレは水素または、例えば1~6個の炭素原子をもつ1個の炭化水素基である)によつて置換されていてもよい。もし該触媒が該重合可能な化合物と反応することを避けなければならぬならば、該触媒の置換された基(たとえあつても)Rはフェニルビチノフ基等がないことが好ましい。Zはより大きな原子番号をもつ第VIB族元素である。好ましくはZは酸または、程度は劣るが、酸素であるが、しかし第VI族の酸または酸素よりも重い元素の使用も許されないわけではない。

序者に適當な鉄化合物類は、該触媒のアルキル酸(同一または異つていてもよい)が1~6個、好ましくは1または2個の炭素原子を含むジアルキルアルキル鉄酸エスチル類である。ジメチル

アルキルエスチルが好ましい。

該金属塩にかける好ましい金属類は、亜鉛(Zn^{2+})、マンガン(Mn^{2+} と Mn^{3+})、ランタン(La^{3+})、カルシウム(Ca^{2+})、カドミウム(Cd^{2+})およびアルミニウム(Al^{3+})である。

好ましい塩類は、有機酸無またはアモニアセトンのようなエノール化できるターキートン酸のアニオン類を含む。酢酸更角のような直鎖の脂肪酸塩類が特に好ましい。

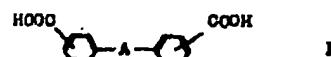
本発明者は特に、脂肪酸とジメチルメチル鉄酸との組合せは、該触媒の各成分が既終である芳香族ジカルボン酸のジアルキルエスチルの0.05質量%より少ないと直度で、該反応に催化作用をかけずとがて、直度が高くかつ直度の低いポリエスチル酸を考えることを発見した。

(1)

(2)

本発明に従つて、これらの結果を、主としては完全に芳香族ジカルボン酸のビス(2個アルコール)エスチル類からなる重合可能化合物の高分子ポリマーの製造を促進するために使用することができる。

本発明は特にポリエスチル酸の製造に応用することができ、その場合ジカルボン酸は少なくてとも0.05モルタレフル酸であるが他の芳香族酸類もまた使用することができる。他の芳香族ジカルボン酸類の例は、イソフタル酸など例えば文



(式Ⅰ中、Aは直鎖直鎖または反応条件下では不活性である2個の原子もしくは基である)によつて表わされる二級ジカルボン酸類を含む。

(3)

使用できる2個アルコール類の例としては、エカルボリタレンジカルボール類、特に構成式 $HO(CH_2)_xOH$ (式中、xは2~10)をもつグリコール類、分枝脂肪族ジカルボール類例えば五又5-トリメチルヘキサン-1,6-ジカル酸およびキオペンテルトリカルボール、ならびに直鎖式ジカルボール類例えば1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサンおよび2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジカル酸がある。エチレントリカルボールおよびブタンジカルが好ましく、特に前者が好ましい。

使用される触媒の量は、テレフタル酸ジメチルエスチルの質量(または、もし他の酸類が用いられるならば、その当量)に対する金属塩の質量であづき計算すると、0.0001~1%の範囲内、

(4)

特開 昭46-5395 (4)

好ましくは0.05~0.2%である。添加される第V金属化合物の量は好ましくは該金属塩とのモル比で1:1~2:1である。

該熱媒をこれらの濃度で使用すると迅速な反応を達成することができる。さらに、本発明の多數の触媒を使用した場合の溶融ポリエステルの透明度は、例えば昨年金属塩の多量および金属化合物塩に基づいたもうたりの熱媒系を使用する多數の方法から得られた高分子量ポリエステル類の透明度よりも良好であることが観察された。所望ならばさらに大量の該熱媒を使用できるが、得られる反応速度における何らかのそれ以上の利益は該ポリエステル生成品における変色により相殺されるかもしれない。

もうたりの反応条件を、該ビスクリコールエ

スチルまたはオリゴマーの製造および試ビスクリコールエステルまたはオリゴマーのその後に続く重結合のために用いてもよく、また複数の他の付加物を、例えばつや消し、安定化、顔料着色および/または該高分子量ポリエステル生成品をさらに安定化するために、該複数の反応の前、中または後で含ませてもよい。

本発明をつきの実施例によりさらに具体的に説明するが、実施例中「即」はすべて「重量部」を表わす。

輝度(し)および黄度(イ)は、ザ・マニユアルテクニカルズ・エンジニアリング・アンド・エクイップメント・コーポレーションにより製作された「分光色計」カラーマスター(Colormaster)を用いて決定した。

実施例 1

重合装置は、真空切換口、窒素注入口、かくはん棒、反応材料を仕込むための設備および揮発性副生物を除去するための設備をもつた金属製重合容器からなつたものである。

該容器に通常ガスを充入して真跡のすべての空気を除き、ついで通常ガスのみ留氣のもと100gのテレフタル酸ジメチル、71gのエチレンジリコール、0.015gの鉛酸二水塩および0.017gのジメチルメチル撲滅エステルを仕込んだ。該化合物を200℃に加热し、該メタノールの揮発が止まるまで同温度で保持した。所要時間はほぼ1時間20分であつた。ついで1.5gの二酸化チタンを添加し、温度を280℃に昇温した。それから該容器内の圧力を30分間以上を保して

0.5mHgの熱体圧力に減圧し、加热を280℃で1時間続けた。白色の重合反応生成物は、8.0gのポリマーを100gのオクロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると16.26の相対粘度をもつていた。輝度=80.6。黄度=17.

実施例 2

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸亜鉛を0.037gの酢酸マンガン四水塩に代えたりジメチルメチル撲滅エステルの使用量を0.038gに増加した。0.5mHg相対圧力のもと280℃での加热を1時間15分間行なつた。白色の重合反応生成物は、8.0gのポリマーを100gのオクロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると16.65の相対粘度を

もつていた。厚度=8.03。貢献度=2.0。

実験例 5

実験例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸銅の量を0.028倍に増加しましたジメチルメタル酸エスチルを0.019部のジエチルエチル酸エスチルに代えた。0.5mH₂絶対圧力のもと280℃での加熱を49分間行なつた。白色の重合反応生成物は、8.09のポリマーを100部の0-タクロフエノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.65の相対粘度をもつていた。厚度=8.03。貢献度=2.0。

実験例 4-22

本発明による組みの触媒を試験するため、つきの複数の方法を用いた。

エステル交換は有効を確認済みをえたガラス器

アセト
ウツ

A, B両方法において、2.6倍の二酸化チタンを、ついでもしつや削しボリマーが所望ならば、この量まで加えた。それから温度を280℃に昇温した。放熱器内の圧力をついて50分間以上を保して0.5mH₂絶対圧力に減圧し、また加熱を終。ガラス容器では285℃で3時間または放熱器では1/2時間保つた。放熱反応生成物をテルーキヤナストローラーの上へ押出し、放熱有効度(I.V.)をらびにしみよびY値(二酸化チタンを加えなかつた場合)を測定した。

固有密度は、0-タクロフエノールに溶したとき溶液にて25℃で測定された相対粘度から決定した。

略号: Me=メチル, Et=エチル, iPr=イソブロビル, Ph=フェニル, Ac=アセテート, Acac=アセ

基内で行つた。テレフタル酸ジメチルおよびエチレンクリロールを底液のみん因気のもとで放熱器に放熱性とともに480:582:0.1-0.4部の比率で仕込んだ。放熱合物を200℃に加熱し、放熱ノーブルの蒸留が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ2時間であつた。

2つの一級重結合方法を用いた。方法Aにおいては、反応物の底面以下に設せられた底液注入口を経え、底液注入によりかくはんを行なうガラス重結合容器を用いた。真空切換口および調節性材料のための緩衝瓶底の設備ももつた。

方法Bにおいては、二重らせん金属かくはん機を経えたステンレススチール製オートクレーブを用いた。底ビス(エチレンクリロール)エステルを底液重結合容器に仕込んだ。

アセト
ウツ

アルアセトキート。

実験例 4-9

1組のポリマー液を方法Aにより0.015重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく) の過酸化鉄ニ水塩と、組4の鉱化合物で製造した。結果を次表にまとめる。

実験例 番	鉱化合物	底液1mol当 りのモル数	I V	L	E
4	Me ₂ (Ph)P(O)OMe	2	0.48	85	9
5	Me ₂ (Ph)P(O)OMe	1	0.46	86	5
6	Me ₂ (Ph)P(O)OH	2	0.55	80	12
7	Me ₂ (Ph)P(O)OH	1	0.55	78	14
8	Me ₂ P(O)OH	2	0.55	78	15
9	Me ₂ P(O)OH	1	0.57	84	8

実験例 10-34

1組のポリマー液を方法Aを用い0.025重量%

アセト
ウツ

同 研48-5395 (3)

(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガンと、種々の鉱化合物で製造した。結果を次表にまとめる。

実験番号	鉱化合物	モル比(モル当量の当量)	IV	L	Y
10	(EtO) ₂ P(O)Me	2	0.56	89	12
11	(iPrO) ₂ P(O)Me	1	0.48	81	21
12	Me(Pn)P(O)OMe	2	0.45	84	8
13	Me(Pn)P(O)OMe	1	0.56	86	12
14	Me ₂ P(O)OH	1	0.55	86	13

実験例 14-12

1組のポリマー鎖を方法Bを用い0.015重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガニン水塩と、種々の鉱化合物で製造した。結果を次表にまとめる。

実験番号	鉱化合物	モル比(モル当量の当量)	IV	色
15	Me ₂ P(O)OH	1	0.79	白
16	Ph ₂ P(O)OH	2	0.76	-
17	(EtO) ₂ P(O)Et	2	0.76	-
18	(EtO) ₂ P(O)CH ₂ Ph	2	0.70	-
19	MePhP(O)OMe	2	0.62	-

* 0.0055モル化亜鉛により代えられた酢酸

実験例 20-22

1組のポリマー鎖を方法Bを用い種々の金属化合物と、種々の鉱化合物で製造した。エスチル交換を完了する所要時間は、しかしながら、変化した、そして該時間を下表に示す。すべての場合、0.5%の二酸化チタンを触媒として加えた。

実験例 23

実験番号	鉱化合物	金属化合物	DNTC モル比(金 属化合物の 重量%)	モル比(金 属化合物の モル当量)	S.I. (モル比 の範囲)	IV
20	Me ₂ P(O)OH	Ac(Ac) ₃	0.036	3	1080	0.72
21	(EtO) ₂ P(O)Et	Le(Ac) ₃	0.022	3	120	0.73
22	-	Cd(Ac) ₂ H ₂ O	0.023	2	150	0.80

実験例 23

ポリマー鎖を方法Bを用い0.015重量%(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガニン水塩と、種々の鉱化合物で製造した。0.72の固有粘度をもつ白色ポリマーを得た。

特許出願人 イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド

代理人 弁理士 遠藤 伸三

代理人 弁理士 鈴木 光一

代理人 弁理士 寺崎 貴次

4. 代理人
住所 東京都千代田区大手町二丁目1番1号 新大手町ビル204室
氏名 (6258) 弁理士 鈴木光一
住所同上
氏名 (6804) 弁理士 宮崎賀次

5. 取得者権の日数

- (1) 委任状及証文 各1通
- (2) 提先権証明書及証文 各1通(追つて複数)
- (3) 男継書 1通

手 脱 附 正 告

昭和46年7月22日

特許庁長官 井 土 武 久

1. 事件の表示

昭和46年7月22日
特許第46-5385(イ)

2. 両明の名稱

ポリエスチル類の製造法

3. 補正をする者

事件との關係 出願人

住所

(イ) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室

氏名(イニシャル) 井 土 潤 戦 三

5. 補正の対象

明細書ハ(元の請求項を全部削除)
別紙の通り

特開 昭46-5385(イ)

6. 補正の内容

明細書中下記の勘定を補正する

頁	行	原文	訂正文
8	11	硝酸塩	硫酸エステル
12	12	付加物	添加物
13	9	酢酸二水塩	酢酸二水和物
14	9	四水塩	四水和物
17	8	既存有	既存
18	5	二水塩	二水和物
19	下から2	二水塩	二水和物
21	下から8	二水塩	二水和物

以上

6. 補正の内容

別紙の通り

英國特許局

ロンドン店サウサンプトン・
ビルディングス 25番

1907年の特許及び意匠法第62条第3項の規定に基づく
本局により会計検査院長に代つて証明書に署名し、そ
れを発行することを認められた事務官として下記の名の如は
然付書類は1970年4月22日イムペリアル・ケミカル・
インダストリーズ・リミテッドによりされた1970年第
19286号の特許出願と共に提出された仮明細書の真の不
適であることをここに証明します。

1971年6月10日認証す。

シーエルナー (署名)